

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-221117

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月4日

C 01 F 11/18  
// A 23 L 1/304  
A 61 K 33/10

G

6939-4G

8114-4B

7431-4C

ADD

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 天然カルシウム素材の精製法

⑯ 特 願 平1-41298

⑰ 出 願 平1(1989)2月20日

⑱ 発 明 者 禪 野 久 直 兵庫県西宮市段上町8丁目12番15号  
⑲ 出 願 人 禪 野 久 直 兵庫県西宮市段上町8丁目12番15号

明 細 書

1. 発明の名称

天然カルシウム素材の精製法

2. 特許請求の範囲

(1) 卵殻、動物骨、貝殻または甲殻を、必要に応じて粉砕または粗砕し、アルカリ水溶液、またはアルカリ性次亜ハロゲン酸塩、または中性、アルカリ性もしくは弱酸性において、亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、過ハロゲン酸塩、二酸化ハロゲン類、クロラミン類、ハロゲン化イソシアヌル酸、ハロゲン化ヒダントイン類、過酸化物、過酸類もしくは過マンガン酸塩水溶液で処理することからなる、天然カルシウム素材の精製法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、卵殻、動物骨、貝殻または甲殻のような天然カルシウム素材の精製法に関するものである。この発明により得られた精製物は、例えばカルシウム補給の目的で医薬または食品に使用される。

[従来の技術および発明の課題]

カルシウムは、生体栄養素の重要な成分である。卵殻、動物骨、貝殻または甲殻のような天然カルシウム素材は、吸収その他の点から工業的合成品に勝る種々の利点を有している。しかし、天然カルシウム素材には、脂質系や蛋白質の不純物が混在する。そのうち、脂質系不純物は数種の抽出法で除去出来るが、蛋白質不純物には良い除去法がない。例えば、卵殻の殻膜、骨類の骨髓成分、魚介甲殻の硬蛋白等は、加熱処理しても完全には除去出来ない。また、卵殻については水洗を吹き付ける方法および加熱する方法が実用されているが、前者は熱水浸漬、蒸気吹き込みを繰り返して甚だ煩雑であり、後者は加熱炭化物が生成してその除去が困難であるという欠点があった。

[課題の解決方法]

この発明は、卵殻、動物骨、貝殻または甲殻を、必要に応じて粉砕または粗砕し、アルカリ水溶液、またはアルカリ性次亜ハロゲン酸塩、または中性、アルカリ性もしくは弱酸性において、亜ハロゲン

酸塩、ハロゲン酸塩、過ハロゲン酸塩、二酸化ハロゲン類、クロラミン類、ハロゲン化イソシアメル酸、ハロゲン化ヒダントイン類、過酸化物、過酸類もしくは過マンガン酸塩水溶液で処理することからなる、天然カルシウム原料の精製法を提供するものである。この方法によると、カルシウム部分を損なうことなく、蛋白質その他の異物が除去され、白色の精製カルシウム原料が得られる。

#### [実施例]

この発明の構成を詳細に説明すると次の通りである。

##### 1) カルシウム原料

(1) 卵殻としては、卵白、卵黄を除いた後の卵殻で、簡単に水洗し希望により乾燥したものが用いられる。これらは卵殻直後の形のまままたは破砕して用いる。加熱処理は必要でない。

(2) 動物骨類としては、うし、うま、よた等の乳類、にわとり等の鳥類、こい等の魚類の骨を粉末化または破砕切片化したものが用いられる。これらは可及的に脱脂して置くのが好ましい。ま

次亜塩素酸カルシウムは、さらし粉を水と混合し、次に過剰の水酸化ナトリウム液を加えて使用するのが好適である。次亜臭素酸ナトリウムは、計算量より過剰の水酸化ナトリウム液と臭素から冷時作製することができる。

これらのあるものは、本来アルカリ性を示すので、別にアルカリ液を添加しなくてよい場合がある。

(4) 亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、過ハロゲン酸塩、二酸化ハロゲンとしては、亜塩素酸ナトリウム、塩素酸ナトリウム、同カリウム、同バリウム、臭素酸ナトリウム、同カリウム、ヨウ素酸ナトリウム、同カリウム、過塩素酸ナトリウム、同カリウム、同バリウム、ノタ過ヨウ素酸ナトリウム、同カリウムもしくは二酸化塩素等を用いることができる。この場合、卵殻には、約10%の濃厚液を室温で長時間作用させると殻膜が溶解するが、二酸化塩素以外は一般的には卵殻、骨類にいずれも3-5%液を90-100℃で約2時間反応させると目的を達することができる。

た、品質または加熱処理したものが好ましい。

(3) 貝殻、甲殻としては、身肉を除いた貝殻または甲殻が用いられる。これらは水洗し希望により乾燥する。また粉末化または破砕切片化する。加熱処理は特に必要でない。

##### 2) 薬剤

(1) アルカリとしては、水酸化ナトリウム、同カリウム、冷却して反応させる場合は、アンモニア水の約1-10%水溶液が好適である。単独使用の場合は約5%、他剤併用の場合は約2-3%の濃度で使用するのが好ましい。

(2) 酸としては、炭酸及びリン酸と同等またはそれより酸性が弱い酸、例えばホウ酸、リン酸二水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム等の5-10%水溶液を使用することができる。

(3) 次亜ハロゲン酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、同カルシウム(さらし粉)等、次亜臭素酸ナトリウム、同カリウム、次亜ヨウ素酸ナトリウム、同カリウム等が用いられる。これらは、0.2-1-10%水溶液として用いるのが好ましい。

(5) クロラミン類としては、クロラミンB(N-クロロベンゼンスルホンアミドナトリウム)、クロラミンT(N-クロロトルエンスルホンアミドナトリウム)等が用いられる。

(6) ハロゲン化イソシアメル酸類、同ヒダントイン類としては、塩化イソシアメル酸およびその類似体(例えば1個のN-C(基の代わりにN-アルコキシ基、または1個のC=O基の代わりに炭酸もしくは非置換ノチレン基を有するもの)、または1,3-ジクロール-5,5-ジノチルヒダントイン等が用いられる。

(7) 過酸化物または過酸としては、過酸化水素、過酸化水素カルバミド等の付加物、過硫酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム(これらは濃厚水溶液として用い得る)、過酸化ナトリウム、過ほう酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過安息香酸、過酸または過酸化ベンゾイル(これらは粉末のまま分割投入し得る)等が好適である。

過酸化物はアルカリ性で速やかに分解するので、室温以下の温度で少量ずつ数回、数日にわたって

卵殻等を含むアルカリ液に、攪拌下に調下するのが好ましい。

(8)過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウム1~3%水溶液が用いられ、この際、過剰のアルカリを添加する方がよい。

### 3)反応条件

アルカリ単独使用の場合以外は、通常反応に際し発泡する。反応時間はカルシウム量材と薬剤の量み合わせにより異なり、約30分~約10日間である。またアルカリまたは亜ハロゲン酸塩を単独で使用する場合は、約90~100℃の温度が好適であるが、他の場合は室温かそれ以下の温度でも実施できる。薬剤の量は、卵殻ではその半量以下、骨類では同量前後が好適で、特に過酸化物等は同量以上を用いるのが好ましい。

一般に、アルカリが共存すると、発泡の度合は少なく、反応時間は短く、薬剤量も少なくて済む傾向がある。

### [効果]

この発明によると、蛋白質系不純物が完全に除去

水洗風乾した卵殻約10gを加え、実施例1と全く同様に処理した。液は汚れた黄褐色を呈し、若干発泡した。濾別した卵殻に殻膜は残っていないかった。液中に浮遊する白色異物も容易に水洗除去出来た。

### 実施例3

大亚塩基酸ナトリウム3%液100mlに、水洗風乾した卵殻10gを加えた。直ちに発泡し、塩基臭が発生した。時々攪拌し、約6時間後、沈積する卵殻を濾取し、0.1%亜硫酸ナトリウム水溶液で洗浄して塩基を中和し、更に水洗、風乾して美麗な白色の卵殻9.4gを得た。重量の減少率は6.0%であった。別の実験で、水洗風乾した卵殻9.6gを手法で殻膜を除いた場合、卵殻9.2gを得た。重量の減少率は4.2%であった。

以上の実験に用いた卵殻は、殻内面に殻膜が剥離無く付着しているものを選んで使用した。

### 実施例4

大亚塩基酸ナトリウム2%、水酸化ナトリウム2%を含む水溶液50mlに、水洗風乾した茶色の

されるので、白色美麗なカルシウム量材が得られる。また、この発明により得られたカルシウム量材は安定であり、変色等が少ない。しかも、この発明は有機溶剤、反応条件下で毒ガスを大量に発生する薬剤等を用いないので、危険性が少なく、工業的実施に適する。

### [実施例]

次にこの発明を実施例により説明する。

### 1)卵殻の精製

#### 実施例1

5%水酸化ナトリウム液100mlに、水洗風乾した卵殻約10gを加え、沸点上95~98℃で2時間時々攪拌しつつ加熱した。液は淡黄色を呈した。冷後、沈積する卵殻を濾別、水洗、風乾した。卵殻の元の色はそのままであるが、肉眼的に殻膜を全く認めなかった。液中に分解、溶解し切れない白色の異物が僅少浮遊しているが、水洗で完全に除去出来た。

#### 実施例2

5%の亜塩基酸ナトリウムを含む液100mlに、

卵殻4.8gを加え、時々攪拌しつつ6時間放置した。発泡は、アルカリ不添加の場合より減少であった。濾別風乾して、殻膜を全く認めず、卵殻の元の茶色も全く白色に褪色した卵殻4.5gを得た。また、卵殻が脆弱化していることが認められた。重量の減少率は6.3%であった。別の実験で、水洗風乾した卵殻5.2gを手法的に殻膜除去して卵殻4.9gを得た。重量の減少率は5.8%であった。

これらの場合において、大亚塩基酸塩の量は、除去すべき蛋白質物質の量に対応する量であるのが好適であると考えられた。

#### 実施例5

さらし粉10gに水50mlを加え、すり潰して均等にした。よく振りまぜてから脱脂綿で濾過し、脱脂綿は5%アルカリ液で洗った。同じアルカリ液で全濾液を100mlにし、これに水洗風乾した卵殻約10gを加えた。12時間後、濾別して殻膜を有しない卵殻約9.5gを得た。

#### 実施例6

水酸化ナトリウム約16gを含む溶液約1000mlに、水冷、攪拌しつつ臭素約4gを徐々に滴下した。1時間後、この液に水洗風乾した卵殻約10gを加え、実施例3と同様に処理して殻膜を有しない卵殻約8.9gを得た。

#### 実施例7

水酸化ナトリウム5%液1000mlに、水洗風乾した卵殻10gを加え、攪拌しつつ3.5%過酸化水素液50mlを少しづつ加えた。盛んに発泡した。2日後再び3.5%過酸化水素液50mlを加えて攪拌した。さらに2日後同じ操作を繰り返した。そのまま3日間室温に放置した。卵殻を取り出し、水洗すると、非常に美麗な白色で殻膜が全く残存しない卵殻を得た。

#### 実施例8

2%水酸化ナトリウム液2000ml中に水洗風乾した卵殻10gを混在させた液に、過炭酸ナトリウム粉末約3.5gを攪拌しながら少量づつ添加した。激しく発泡し、やがて過炭酸塩は溶解、消失した。その後、2日毎に過炭酸ナトリウム約3.

呈したが、反応の終わりにには汚緑色になった。黄褐色が残った場合は過マンガン酸カリウム液を追加した。黒茶色の浮遊物が多量存在し、反応後沈降したが、卵殻とはろ別する事が出来た。水洗し、殻膜を有しない卵殻約4.2gを得た。

#### 2)動物骨類の精製

##### 実施例11

重量4%、燐21%表示の粒径1~15 $\mu$ m、灰色の肥料用蒸製骨粉約10gを、5%亜硫酸ナトリウム液1500mlに攪拌しつつ少量づつ添加した。湯浴上95~98℃で2時間時々振りまぜながら加熱した。液は黄褐色になり、若干発泡して塩素臭が発生した。反応後骨粉を濾別し、0.1%亜硫酸ナトリウム液で洗浄後、数回水洗を続けた。風乾して約6.5gの白~微黄白色の骨粉を得た。反応液は濁っており、僅少の臭物が浮遊しているが、水洗で除去された。又油分が僅かに析出するが、これも除去出来た。

##### 実施例12

上記実施例11と同じ骨粉10gを3%次亜塩

5gづつを同様に添加し、この操作を4回を含めて5回くり返し、合計17.5gの塩を反応させた。10日後、反応液は白濁した。卵殻を取り出して水洗した所、殻膜が全くない卵殻を得た。

上記の過炭酸ナトリウムの代わりに過硫酸アンモニウム1回約5g又は過ほう酸ナトリウム(4水和物)1回約7gを使用して殆ど同様の結果を得た。

##### 実施例9

水7酸5%水溶液1000mlに、水洗風乾した卵殻5gを加えた。湯浴水中加熱攪拌しつつ臭素酸カリウムを約10%含む水溶液を少しづつ約2時間20ml添加し、その直後に2時間加熱攪拌を続けた。液は浮遊物で白濁した。冷後卵殻をろ別し、強く水洗を繰り返すと殻膜は脱離し、卵殻に残存しなかった。

##### 実施例10

水酸化ナトリウム5%水溶液2000mlに水洗風乾した卵殻約5gを加えた。湯浴中攪拌しつつ過マンガン酸カリウム2.5%水溶液を2mlづつ約15mlを2時間分けて添加した。液は黄褐色を

呈した。過炭酸ナトリウム液1000mlに、攪拌、冷却しつつ少しづつ添加した。添加後も約1時間冷却攪拌を続け、その後室温に放置した。2日後、骨粉のある部分は糊状化、沈降しており、又油分が相當量分離浮遊していた。骨粉を濾別、水洗し、そのまま再び新しい3%次亜硫酸ナトリウム液に冷却、攪拌しながら添加した。発泡、発熱が認められた。この操作を2日後に4回、計5回くり返した。処理を重ねると発泡、発熱は次第におさまった。

10日目に骨粉を濾取、水洗して、肉眼的に介膜部分を認めず、ほとんど白色の骨粉約6gを得た。糊粉化している部分が多く、全体に脆弱化していた。

##### 実施例13

前記実施例11と同じ骨粉約5gを、リン酸二水素ナトリウム5%水溶液1000mlに加えた。湯浴上で加熱攪拌しつつ亜硫酸ナトリウム10%水溶液40mlを少しづつ添加した。発泡と共に強い塩素臭が発生した。約30分後骨粉は殆ど黒色になり、冷後、ろ別水洗、風乾して白色の骨粉約

3gを得た。

### 3) えび殻の精製

#### 実施例14

身肉を殆ど除去した小えび殻約10gを、次亜塩素酸ナトリウム2%、水酸化ナトリウム2%を含む溶液に加え、攪拌装置に放置した。2日後えび殻を濾取、水洗し、そのまま再び新しい次亜塩素酸2%、アルカリ2%の液100mlに加えて前述と同様に処理した。この操作をさらに2日毎に2回くり返した。

8日目に殻を濾別、水洗すると、えび殻の元の赤色が全く褪色した白色の残分を得た。風乾して約2gの原形を止めのず軟弱で容易に押し潰すことが出来る殻を得た。

### 4) 貝殻粉の精製

#### 実施例15

小鳥飼料用の破砕した径約2mmの貝殻粉10gを、3%次亜塩素酸ナトリウム液100mlに徐々に攪拌、添加した。やや発泡、発熱した。3日後、貝殻粉を濾別、水洗すると、細粉化した部分がか

なり還元し、黄褐色に富んだ貝殻を得た。殻の元来の黄点状着色部分には変化がなかった。収量は、風乾後約9.5gであった。

特許出願人 神 野 久 直